PAT-NO: JP02001283833A **DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP **2001283833** A

TITLE: SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: October 12, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

FUJIMOTO, MASAHISA N/A IKEDA, HIROAKI N/A FUJITANI, SHIN N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SANYO ELECTRIC CO LTD N/A

APPL-NO: JP2000100406 **APPL-DATE:** April 3, 2000

INT-CL (IPC): H01M004/02, H01M004/38, H01M004/58, H01M004/66, H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery with an excellent cycle characteristics preventing an active material from peeling off a collector due to expansion and contraction at time of charging and discharging.

SOLUTION: This battery utilizes an electrode in which a first active material layer made of carbon is provided on a collector made of a material not alloying with Li, and on top of the first active material later, a second active material layer made of a metal alloying with Li or a semiconductor is provided.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-283833 (P2001-283833A)

(43)公開日 平成13年10月12日(2001.10.12)

(51) Int.Cl. ¹		徽別記号	FΙ			テーマコード(参考)			
H01M	4/02		H01M	4/02		D E	H01	7	
	4/38			4/38		Z E	H02	9	
	4/58			4/58		Ę	H 0 5	0	
	4/66			4/66		A			
10/40			10/40			Z			
			審査請求	未請求	請求項の数8	OL	(全 5	頁)	
(21)出願番号	}	特顧2000-100406(P2000-100406)	(71)出顧人		889 養株式会社				
(22) 出願日		平成12年4月3日(2000.4.3)	Α	大阪府	守口市京阪本通	2丁目	5番5号		
			(72)発明者	大阪府等	守口市京阪本通	2丁目	5番5号	- Ξ	
			(co) the mit str		朱式会社内				
			(72)発明者	大阪府	^{専昭} 守口市京阪本通 株式会社内	2丁目	5番5号	Ξ	
			(74)代理人	1000953	382				
				弁理士	目次 誠 (外1名)		
			最終頁に続く						
							最終頁	こ続く	

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電時の膨張収縮による集電体からの活物 質の剥離を防止することができ、優れたサイクル特性を 得ることができる二次電池を得る。

【解決手段】 Liと合金化しない材料からなる集電体 の上に、 模素からなる第1の活物質層を設け、該第1の 活物質層の上にLiと合金化する金属または半導体から なる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴と している。 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと合金化しない材料からなる集電体 の上に、炭素からなる第1の活物質層を設け、該第1の 活物質層の上にLiと合金化する金属または半導体から なる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴と する二次電池。

1

【請求項2】 前記電極において、前記第2の活物質層 の上にさらに前記第1の活物質層が設けられていること を特徴とする請求項1に記載の二次電池。

の上に前記第1の活物質層及び前記第2の活物質層がこ の順序で交互に繰り返し積層されていることを特徴とす る請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】 前記第1の活物質層及び前記第2の活物 質層の充放電時における膨脹収縮率が実質的に互いに同 程度となるように調整されていることを特徴とする請求 項1~3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】 前記第2の活物質層が、Si、Ge、ま たはSi-Ge合金からなることを特徴とする請求項1 ~4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】 前記第2の活物質層が、気相から堆積さ せた薄膜であることを特徴とする請求項1~5のいずれ か1項に記載の二次電池。

【請求項7】 層間距離 dが3、37 Å以下、積層方向 の結晶子寸法しcが300点以上の黒鉛を、前記第1の 活物質層の農業として用いることを特徴とする請求項1 ~6のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】 前記集電体が網箔であることを特徴とす る請求項1~7のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】 [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池 等の二次電池に関するものである。

[0002]

【従来の技術】リチウム金属を負極として用いたリチウ ム一次電池は、そのエネルギー密度が大きいことから 次世代の二次電池として注目されている。しかしなが ら、リチウム金属を負極に用いるため、充放電に伴って リチウム金属の溶解析出が生じ、デンドライトの生成や 電極の変形が生じる。このため、サイクル性能が劣悪で 40 あり、実用化に耐え得るものはできていない。このよう な問題を解決し得るものとして、Liと合金化する金属 を用いたしi合金負極や、黒鉛などの炭素材料を用いた 炭素負極が提案されており、炭素負極を用いたものは一 部実用化されている。

【0003】しかしながら、炭素負極はその理論容量が 372mAh/gと低いため、金属リチウムを負極に用 いた場合に比べて、大幅にエネルギー密度が低下すると いう欠点がある。また、Li合金負極を用いた場合に は、充放電に伴い体積の膨張と収縮が繰り返されるた

2 め、充放電サイクルが進むにつれて活物質粒子が微粉化 し、サイクル性能が悪くなるという欠点があった。

【0004】一方、リチウム二次電池を用いる応用機器 においては、より一層のエネルギー密度の向上が要求さ れており、黒鉛負極を用いたリチウム二次電池と同等以 上のサイクル性能と、より一層の高エネルギー密度を有 するリチウム二次電池が要望されている。

【0005】そこで、黒鉛に比べて非常に大きな容量を 有するケイ素粉末を、黒鉛粉末と混合した負極が提案さ 【請求項3】 前記電極において、前記第2の活物質層 10 れている。これは、ケイ素粉末の有する大きな容量と、 黒鉛の優れたサイクル性能を兼ね備えることを目的とす るものである。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ケイ素 粉末は、上述のようにリチウムとの合金化によりリチウ ムを吸蔵及び放出する活物質であるので、黒鉛粉末と混 合して用いた場合にも、充放電サイクルに伴い微粉化が 進行し、集電体から活物質が剥離するため、電極全体の サイクル性能は劣ったものとなり、実用性を有するもの 20 ではなかった。

【0007】本発明の目的は、充放電時の膨張収縮によ る集電体からの活物質の剥離を防止することができ、優 れたサイクル特性を得ることができる二次電池を提供す ることにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池は、L iと合金化しない材料からなる集電体の上に、炭素から なる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上にL iと合金化する金属または半導体からなる第2の活物質 30 層を設けた電極を用いることを特徴としている。

【0009】本発明の上記電極においては 上記第2活 物質層の上に、さらに第1の活物質層が設けられていて もよい。すなわち、集電体の上に、第1の活物質層/第 2の活物質層/第1の活物質層の3層構造の活物質層が 設けられていてもよい。さらに、本発明の上記電極にお いては、上記第2活物質層の上に、第1の活物質層及び 第2の活物質層がこの順序で交互に繰り返し結層されて いてもよい。すなわち、集雷体の上に、第1の活物質層 /第2の活物質層/第1の活物質層/第2の活物質層の ように第1の活物質層と第2の活物質層からなる繰り返 しの積層構造が形成されていてもよい。

【0010】本発明の第2の活物質層に用いる活物質 は、Liと合金化する金属または半導体から形成された ものであれば特に限定されないが、大きな電極容量を得 るという観点からは、Si、Ge、Sn、Al、及びI nなどが好ましく用いられる。これらの中でも、Si及 びGeは、特に高い容量を有しており、Li4.4Si及 びし i4.4 Geの組成までし i を吸蔵することが可能で あるので、特に好ましく用いられる。また、Si-Ge 50 合金も高い容量を有しており、同様に好ましく用いられ 8.

【0011】また、第2の活物質層は、気相から堆積さ せた薄膜であることが好ましい。これらの薄膜は、CV D法、スパッタリング法、及び蒸着法などの気相からの 薄膜形成法により形成することができる。

【0012】Si薄膜は、微結晶Si薄膜または非晶質 Si薄膜であることが好ましい。微結晶Si薄膜は、ラ マン分光分析において、結晶領域に対応する520cm 11近傍のピークと、非晶質領域に対応する480cm-1 近傍のピークの両方が実質的に検出されるSi薄膜であ 10 る。また、非晶質Si薄膜は、ラマン分光分析におい て、結晶領域に対応する520cm⁻¹近傍のピークは実 質的に検出されず、非晶質領域に対応する480 c m-1 のピークが実質的に検出されるSi薄膜である。また、 Ge薄膜及びSi-Ge合金薄膜は、いずれも非晶質薄 膜であることが好ましい。

【0013】本発明において第1の活物質層に用いる炭 素材料は、リチウム二次電池において負極として用いる ことができる炭素材料であれば特に限定されるものでは なく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラッ ク、活性炭、カーボンファイバー、コークス、有機前駆 体を不活性雰囲気中で熱処理して合成した炭素、あるい はダイヤモンドライクカーボン (DLC) などが挙げら れる。

黒鉛としては、

層間距離

はが3、

37

A以下、

精 層方向の結晶子寸法Lcが300Å以上の黒鉛が好まし く用いられる。

【0014】本発明における集電体は、Liと合金化し ない材料であって、高い導電性を有するものであれば特 に限定されないが、銅箔等の金属箔が好ましく用いられ る。本発明によれば、炭素からなる第1の活物質層の上 30 に、Liと合金化する金属または半導体からなる第2の 活物質層が設けられる。第2の活物質層は、Liを吸載 放出することにより間張収縮するが、その下地層であ る第1の活物質層も、同様にLiの吸蔵・放出により膨 張収縮するので、第2の活物質層の剥離を防止すること ができ、サイクル性能を高めることができる。

【0015】本発明において、さらに好ましくは、第2 の活物質層の充放電時における膨張収縮率と、第1の活 物質層の充放電時おける膨張収縮率とがほぼ同じになる ように調整される。例えば、第1の活物質層及び第2の 40 活物質層のそれぞれの厚みを調整することにより、この ような調整が可能である。

【0016】本発明において、上記電極は、負極として 用いてもよいし、正極として用いてもよいが、一般には 負極として用いられる。この場合の正極としては、特に 制限されるものではないが、従来からリチウム二次電池 の正極として用いられているものを用いることができ る。このような正板活物質としては、LiCoO2、L iNiO2, LiMn2O4, LiMnO2, LiCo 0.5 N i 0.5 O2 、L i N i 0.7 C o 0.2 M n 0.1 O2 など 50 ラマン分光分析により微結晶シリコン薄膜であることを

のリチウム含有遷移金属酸化物や、MnOz などのリチ ウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、 この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物 質であれば、制限なく用いることができる。

【0017】本発明の二次電池に用いる電解質の溶媒 は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネ ート、プロビレンカーボネート、ブチレンカーボネート などの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メ チルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの 鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前 記環状カーボネートと1、2-ジメトキシエタン、1、 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶 媒も例示される。また、電解質の溶質としては、LiP Fs , LiBF4 , LiCF3SO3 , LiN (CF3S O2)2 LiN (C2F6SO2)2 LiN (CF8S O2)(C4F9SO2), LiC (CF2SO2)3, LiC (C₂F₅SO₂)。など及びそれらの混合物が例示され る。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリ アクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸 20 したゲル状ボリマー電解質や、LiI、LisNなどの 無機固体電解質が例示される。本発明の二次電池の電解 質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合 物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時 あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用い ることができる。

[0018]

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら 限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲に おいて適宜変更して実施することが可能なものである。 【0019】(本発明電池Aの作製)

「負極第1活物質層の作製」負極の第1の活物質層の活 物質として黒鉛(d<3.37Å、Lc>300Å)を 用い、結着剤としてフッ素樹脂(PVdF)を用いて第 1の活物質層を作製した。フッ素樹脂の濃度が黒鉛+フ ッ素樹脂の全体の5重量%となるように、フッ素樹脂を 溶解した N - メチルピロリドン溶液に黒鉛を添加し、3 O分間らいかい機でらいかいしてスラリーを作製した。 このスラリーをドクターブレード法により、電解銅箔の 上に塗布、乾燥して第1の活物質層とした。第1の活物 質層の厚みは60μmであった。

【0020】「負極第2活物質層の作製」原料ガスとし TSiHaガスを用い、キャリアガスとしてHzガスを用 い、プラズマCVD法により、上記第1の活物質層の上 に、第2の活物質層としてシリコン薄膜を形成し、負極 を作製した。薄膜形成条件は、原料ガス流量:10sc cm. キャリアガス流量: 200sccm. 基板温度: 180℃、反応圧力:40Pa、高周波電力555Wと した。形成されたシリコン薄膜の膜厚は2μmであり、

確認した。

【0021】第1の活物質層中の黒鉛と第2の活物質層 であるシリコン薄膜との重量比は、84:4,6であっ た。なお、上記の実施例では、CVD法によりシリコン 薄膜を形成しているが、スパッタリング法及び蒸着法な どの他の薄膜形成法で形成してもよい。また、シリコン 粉末を結着剤を用いて塗布することによって第2の活物 質層を形成してもよい。

【0022】 [正極の作製]正極活物質としてLiCo O2 を用い、結着剤としてフッ素樹脂 (PVdF) を用 10 リコン薄膜との重量比は、84:4.6であった。 いて正極を作製した。具体的には、LiCoO2粉末1 00gを、フッ素樹脂が5重量%となるように溶解した N-メチルピロリドン溶液に混合し、30分間らいかい 緩でらいかいしてスラリーを作製した。このスラリーを ドクターブレード法によって、厚み20µmのアルミニ ウム箔上に塗布し、乾燥して正極を得た。

【0023】〔電池の作製〕上記負極と上記正極を、ボ リプロピレン製セパレータを介して積層した後、巻き取 ることによって、電極群を作製した。この電極群を電池 缶に挿入した後、電解液を注入し、封口して電池を作製 20 した。 した。なお、電解液としては、エチレンカーボネートと ジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、LiPF ε を1 モル/リットル溶解したものを用いた。

【0024】(本発明雷池Bの作製)

[下層の負極第1活物質層の作製]第1の活物質層の厚 みを30μmとする以外は、上記本発明電池Aにおける 負極第1活物質層と同様にして、下層の負極第1活物質 層を作製した。

【0025】〔負極第2活物質層の作製〕上記本発明電

*層の負極第1活物質層の上にシリコン薄膜を形成した。 シリコン薄膜の膜厚は2μmとした。

【0026】 [上層の負極第1活物質層の作製] 上記シ リコン薄膜の上に、下層の負極第1活物質層と同様にし て、上層の負極第1活物質層を作製した。

【0027】以上のようにして、集電体である電解網箔 の上に、第1の活物質層/第2の活物質層/第1の活物 質層の3層を積層し、負極を得た。上層及び下層の第1 の活物質層中の合計の黒鉛と、第2の活物質層であるシ

【0028】「正極の作製」上記本発明電池Aと同様に して正極を作製した。

〔電池の作製〕上記負極及び上記正極を用い、上記本発 明雷池Aと同様にして電池を作製した。

【0029】(比較電池の作製) 黒鉛粉末とケイ素粉末 を重量比84:4.6となるように混合し、結着剤とし て上記と同様のフッ素樹脂を用いてスラリー化した後、 電解網箔上に塗布して負極を作製した。この負極を用い る以外は上記本発明電池と同様にして、比較電池を作製

【0030】(充放電サイクル試験)本発明電池A及び B並びに比較電池について、充放電サイクル試験を行っ た。充電は電池電圧4、2 Vまでとし、放電は電池電圧 75Vまでとし、充放電電流は100mAとして、 充放電を行い、1サイクル目、2サイクル目、5サイク ル目 みび10サイクル目の対電容量及び充放電効率を 測定した。測定結果を表1に示す。 [0031]

【表1】

2活物質層と同じます。 サイクル数			本発明電池 B		比較電池		
	放電容量 mAh	充放電効率 %	放電容量 mAh	充放電効率 %	放電容量 mAh	充放電効率 光	
1	1000	9 1	1000	9 1	9 4 0	8 5	
2	980	9 8	990	9 9	8 2 0	8 7	
5	950	9 5	970	9 7	750	8 0	
10	9 2 1	9 2	950	9 5	700	8 5	

【0032】表1に示すように、本発明電池A及びB は、比較電池に比べ、高い放電容量及び充放電効率を示 40 認された。 している。10サイクル後に各電池を分解したところ。 本発明電池A及びBの負極活物質は、集電体である網箔 から剥離している部分が認められず、負極活物質自体は その形状を保っていた。一方、比較電池においては、ほ とんどの負極活物質が集電体から剥離、ケイ素粉末と思※

※われる銀白色の微粉が電解液中に分散していることが確

[0033]

【発明の効果】本発明によれば、充放電時の膨張収縮に よる集電体からの活物質の剥離を防止することができ、 良好なサイクル特性を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内 F ターム(参考) 58017 A03 A810 CC01 E601 58029 A05 A803 AL01 AL06 AL11 AW00 AW03 AW04 AW05 AW07 AW16 BJ12 BJ13 58050 AA07 BA17 CA08 CA09 GB01 GB07 GB11 FA02 FA18 FA19 BA13